

(C) WPI / Thomson

AN - 2004-159306 [16]

AP - JP20010363599 20011129; [Previous Publ JP2003166174 A 00000000]

CPY - MITR

DC - A32 A87 F06

DCR - [1] 114219 DIS; 19200 DIS; 200716 DIS; 404 DIS; 7200 DIS; 8433 DIS

DW - 200416; 200740

IN - KASAI T; MATSUOKA S; SANO T

LNKA- 2004-063563

MC - A08-R01 A11-B05 A11-B09C A12-G A12-S08F F02-A03 F03-C04 F03-D04 F03-E01

PA - (MITR ) MITSUBISHI RAYON CO LTD

PN - JP2003166174 A 20030613 DW200416  
JP3927795B2 B2 20070613 DW200740

PR - JP20010363599 20011129

XIC - B29C-070/10; B29K-105/08; C08J-005/24; C08L-101/00; D06M-101/40;  
D06M-015/21; D06M-015/263

AB - NOVELTY :

A reinforced fiber bundle comprises microparticle having surface layer comprised from a non-crystalline thermoplastic resin having glass transition temperature of -10-20[deg]C.

- DETAILED DESCRIPTION :

INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) textile fabric obtained by weaving the reinforced fiber bundle;
- (2) filling textile fabric obtained by heat-melting of the textile fabric;
- (3) prepreg obtained by impregnating a resin into the textile fabric; and
- (4) fiber reinforced plastics obtained by impregnating resin into the textile fabric and hardening the resin.

- USE :

For obtaining textile fabric used to form filling textile fabric, prepreg and fiber reinforced plastics (all claimed).

- ADVANTAGE :

The reinforced fiber bundle has shape stable property at room temperature, maintains high drape property and has easy handle ability.

- POLYMERS :

Preferred Composition: The microparticle has core portion comprised from non-crystalline polymer or crystalline polymer having glass transition temperature 30[deg]C or more, and surface layer. The microparticle further contains glycidyl group as reaction group.

Preferred Component: The core portion is inorganic microparticle. The microparticle is provided as an emulsion. The thermoplastic resin is a polymer having monomer containing acryloyl group or methacryloyl group as a main component. The reinforced fiber is carbon fiber. Resin impregnated into the textile fabric is epoxy resin.

Preferred Property: Adhesion amount of the microparticle on the reinforced fiber bundle, is 0.1-5 wt.%. The microparticle has average particle diameter of 10-20000 nm.

Preferred Method: The fiber is subjected to fiber opening widening processing.

- EXAMPLE :

Methylmethacrylate (MMA)/n-butylacrylate (n-BA)/ethylene glycol dimethacrylate in the weight ratio 41.4/55.2/3.4 were used as core

portion. MMA/n-BA/methyl acrylate in the weight ratio 40.6/56.4/3 were used as shell portion. The core portion and shell portion were emulsify-polymerized in the ratio 40/60 to form acryl emulsion. The core portion had glass transition temperature (Tg) of 1.7[deg]C and the shell portion had Tg of 3.8[deg]C. The emulsion contained 38 wt.% of resin having average particle diameter of 93 nm. The emulsion was sprayed on one surface of reinforced fiber bundle, and dried. The adhesion amount of the bundle was 0.6 wt.%. The obtained bundle had stable morphology and excellent flexibility. Using the bundle reinforced fiber textile fabric was produced. The fabric had shape stable property, no gap, good handle ability, excellent drape property and peeling resistance. The fabric did not have tow width.

ICAI- B29C70/10; C08J5/24; D06M15/263  
 ICAN- B29K105/08; C08L101/00; D06M101/40  
 ICCI- B29C70/10; C08J5/24; D06M15/21

ICCN- C08L101/00

INW - KASAI T; MATSUOKA S; SANO T

IW - REINFORCED BUNDLE COMPRIZE MICROPARTICLES SURFACE LAYER NON CRYSTAL THERMOPLASTIC RESIN PRESET GLASS TRANSITION TEMPERATURE

IWW - REINFORCED BUNDLE COMPRIZE MICROPARTICLES SURFACE LAYER NON CRYSTAL THERMOPLASTIC RESIN PRESET GLASS TRANSITION TEMPERATURE

NC - 1

NPN - 2

OPD - 2001-11-29

PAW - (MITR ) MITSUBISHI RAYON CO LTD

PD - 2003-06-13

TI - Reinforced fiber bundle comprises microparticle having surface layer comprised from non-crystalline thermoplastic resin having preset glass transition temperature

A01 - [001] 2004; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 7200; R00657 G0395 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D88 F41 F89 19200; R00658 G0873 G0817 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D54 D57 D58 D63 D90 F41 F90 114219; H0317; P0088-R; H0033 H0011; S9999 S1489 S1478 S1456; L9999 L2528 L2506; L9999 L2551 L2506

- [002] 2004; R00642 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D84 F41 F89 404; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D87 F41 F89 8433; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 7200; H0033 H0011; H0317; S9999 S1490 S1478 S1456; L9999 L2528 L2506; L9999 L2551 L2506; P0088

- [003] 2004; B9999 B4784 B4773 B4740; B9999 B5618 B5572

- [004] 2004; ND00; K9892; K9789; ND04

- [005] 2004; R05086 D00 D09 C- 4A 200716; S9999 S1070-R; A999 A419

A02 - [001] 2004; P0464-R D01 D22 D42 F47

- [002] 2004; ND00; K9892; K9789; ND04

- [003] 2004; R05086 D00 D09 C- 4A 200716; S9999 S1070-R; A999 A419

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-166174

(P2003-166174A)

(43)公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
D 0 6 M 15/263  
B 2 9 C 70/10  
C 0 8 J 5/24  
// B 2 9 K 105:08

識別記号  
C E R  
C E Z

F I  
D 0 6 M 15/263  
C 0 8 J 5/24  
B 2 9 K 105:08  
C 0 8 L 101:00

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)  
4 F 0 7 2  
4 F 2 0 5  
4 L 0 3 3

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-363599(P2001-363599)

(22)出願日 平成13年11月29日 (2001.11.29)

(71)出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72)発明者 佐野 智雄

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72)発明者 笠井 俊宏

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(74)代理人 100091948

弁理士 野口 武男 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強化繊維束、その繊維織物、同プリプレグ及び繊維強化プラスチック

(57)【要約】

【課題】室温における強化繊維束及び強化繊維束織物の形態安定性が向上し、その取り扱い性を容易に、かつ高いドレープ性を維持させることができ可能な強化繊維束、同強化繊維束を用いた織物、同織物プリプレグ、及び同プリプレグを使った繊維強化プラスチックを提供する。

【解決手段】強化繊維束には微粒子が付与され、同微粒子の少なくとも表層がガラス転移温度-10~+20°Cの非晶性熱可塑性樹脂である。前記微粒子は均一系でも、多層型、例えばコア/シェル型でもよい。コア/シェル型である場合、当該コアは、ガラス転移温度30°C以上の非晶性樹脂、融点30°C以上の結晶性樹脂、或いは無機微粒子のいずれでもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 微粒子を付与された強化纖維束であつて、前記微粒子の少なくとも表層がガラス転移温度-10～+20℃の非晶性熱可塑性樹脂であることを特徴とする強化纖維束。

【請求項2】 前記微粒子が表層と芯部とを有し、当該芯部が、ガラス転移温度30℃以上の非晶性樹脂であることを特徴とする請求項1記載の強化纖維束。

【請求項3】 前記微粒子の芯部が融点30℃以上の結晶性樹脂であることを特徴とする請求項1記載の強化纖維束。

【請求項4】 前記微粒子の芯部が無機微粒子であることを特徴とする請求項1記載の強化纖維束。

【請求項5】 前記微粒子中の樹脂がアクリロイル基又はメタクリロイル基を含有するモノマーを主成分とする重合体であることを特徴とする請求項1～4の強化纖維束。

【請求項6】 前記微粒子中に反応基としてグリシジル基を含有することを特徴とする請求項1～5記載の強化纖維束。

【請求項7】 請求項1～6記載の微粒子がエマルジョンとして供されることを特徴とする強化纖維束。

【請求項8】 前記微粒子の付着量が強化纖維束の0.1～5重量%であることを特徴とする請求項1～7記載の強化纖維束。

【請求項9】 繊維が開纖拡幅処理されていることを特徴とする請求項1～8記載の強化纖維束。

【請求項10】 前記強化纖維が炭素纖維であることを特徴とする請求1～9記載の強化纖維束。

【請求項11】 前記微粒子の平均粒子径が10～2000nmであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の強化纖維束。

【請求項12】 請求項1～11いずれかに記載の強化纖維束を織製して得られることを特徴とする織物。

【請求項13】 請求項1～11いずれかに記載の強化纖維束を織製して得られる織物を加熱融着させることによって得られる目止め織物。

【請求項14】 請求項12又は13記載の織物に樹脂を含浸させてなることを特徴とするプリプレグ。

【請求項15】 前記織物に含浸させる樹脂がエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項14記載のプリプレグ。

【請求項16】 請求項12又は13記載の織物に樹脂を含浸させ、その樹脂を硬化させて得られること特徴とする纖維強化プラスチック。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、形態を維持しつつ取り扱い性に優れた強化纖維束、その強化纖維束からな

る織物、同織物プリプレグ及びその纖維強化プラスチックに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ガラス纖維や炭素纖維、アラミド纖維などの強化纖維を用いて形成された織物は、そのほとんどが樹脂を含浸・硬化させた纖維強化プラスチックとして使用される。これら織物状纖維強化プラスチックの機械的特性を最大限に引き出すためには、織物を構成する糸において蛇行や目ずれ等の乱れが少なく、織形態が安定していることが要求される。また、織物状纖維強化プラスチックは機械的特性と併せて外観の美しさを要求される場合も多々存在する。

【0003】 強化纖維織物の織形態を維持する手法としては多くの検討がなされており、通常は、強化纖維に低融点の熱融着性樹脂をカバリングして織物を形成し、次いでこの織物を加熱して樹脂を融着させる方法がある。

【0004】 また、例えば特開昭64-40632号公報では、強化纖維束を一方向に又は交差方向に引き揃え、隣り合う強化纖維束間に交差状に配された第1及び第2補助糸により織組織を構成して、前記強化纖維束を一体に保持するとともに、前記第1補助糸または第2補助糸に沿って、熱可塑性ポリマーを線条に連続または不連続に付着させ、該熱可塑性ポリマーにより互に交差する補助糸同志を接合させている。

【0005】 さらに、例えば特開平7-314443号公報によれば、ガラス転移温度が70℃以上である熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂からなる形態安定化剤を、炭素纖維織物の纖維材料重量に対して0.5～10重量%の範囲で付着させることにより、プリプレグにおける表層部のマトリックス樹脂の炭素纖維織物内部への沈降が防止されるため、プリプレグとしてのタック性が長時間保持され、また、そのプリプレグを硬化させることにより成形品表面の樹脂欠損のない表面平滑性に優れた纖維強化複合材料が得られるというものである。

【0006】 また、例えば特開平8-158207号公報には、高耐熱性纖維からなる経糸と緯糸とを織機にセットして織物を製織するとき、その織口と巻き取り部1との間で前記製織後の織物にホットメルト樹脂を塗布し、該樹脂を固化して、経糸と緯糸とを結着することにより、構成纖維が樹脂で被覆されるとともに、経糸と緯糸とが強固に結着され、織機に仕掛けた状態で織物を目止めすることができるため、経糸と緯糸との配列が乱れることなく製織直後の綺麗な布目をそのまま維持した織物を得ることが可能となるとしている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述の強化纖維に低融点の熱融着性樹脂を予めカバリングして織物を形成する方法では、強化纖維束が熱融着性樹脂で覆われてしまい、強化纖維束の内部までマトリックス樹脂が侵入しがたい。また、上記特開平7-314443

号公報に開示された方法では、隣り合う強化纖維束間に交差状に配されたたて糸及びよこ糸となる第1及び第2補助糸同士の単なる点接着に過ぎないため、強化纖維束の断面形状が比較的容易に変形してしまい、特に打ち込み本数の少ない織物では目開きや目ずれを抑えることができない。

【0008】一方、上記特開平7-314443号公報や特開平8-158207号公報に開示された方法では、織物のドレープ性が著しく低下し、また樹脂含浸性も低下する場合が多い。また、このような織物に形状を与えるために変形させる場合には、接着点が剥離してしまう場合もある。

【0009】本発明は、かかる課題を解決すべくなされたものであり、具体的な目的は室温における強化纖維束及び強化纖維束織物の形態安定性が向上し、その取り扱い性を容易に、かつ高いドレープ性を維持させることができ強化纖維束、同強化纖維束を用いた織物、同織物プリプレグ、及び同プリプレグを使った纖維強化プラスチックを提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段及び作用効果】本発明者は上記目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は微粒子を付与された強化纖維束であって、該微粒子の少なくとも表層がガラス転移温度-10~+20°Cの非晶性熱可塑性樹脂である強化纖維束、及びそれらを用いた織物、織物プリプレグ、纖維強化プラスチックである。これにより、室温における強化纖維束及び強化纖維束織物の形態安定性を向上させて取り扱い性を容易とし、かつ高いドレープ性を維持させることが可能となる。特に開纖拡幅纖維束及びその織物においてその効果を発揮する。

【0011】本発明に用いる強化纖維束としては、ガラス纖維、炭素纖維、アルミナ纖維などの無機纖維束や、アラミド纖維などの有機纖維束を挙げることができる。これらは用途に応じて適宜選択することができるが、炭素纖維は特に軽量で比強度および比弾性率に優れ、さらに耐熱性、耐薬品性にも優れているため特に好ましい。

【0012】強化纖維束に付与する微粒子は本発明において最も重要なものである。微粒子は、少なくともその表層がガラス転移温度-10~+20°Cの非晶性熱可塑性樹脂であることが必須である。結晶性熱可塑性樹脂であると、その融点が常温より低い場合は、高い流動性のために強化纖維束及び強化纖維束からなる織物において十分な形態保持が得られにくく、融点が常温より高い場合は、強化纖維束及び強化纖維束からなる織物のドレープ性が低下してしまい、また、巻き出しや形状賦与などの強化纖維束あるいは強化纖維織物の変形によって接着部に大きな応力がかかるため、場合によってはその接着が剥離してしまう可能性がある。

【0013】ここで、該微粒子は均一系でも、多層型、

例えばコア/シェル型でもよく、本発明の要件としては、均一系であれば微粒子全体がガラス転移温度-10~+20°C、コア/シェル型であれば表層となるシェルのガラス転移温度が-10~+20°Cである。これにより、強化纖維束及び強化纖維束からなる織物の形態安定性の向上と常温におけるドレープ性維持とを両立させることができとなる。

【0014】微粒子表層のガラス転移温度が-10°Cより低いと形態安定性が低下し、場合によっては強化纖維束あるいは強化纖維織物の表面がべとつく可能性もあり、取扱い性が低下する可能性がある。微粒子表層のガラス転移温度が+20°Cを越えると微粒子表層の樹脂が常温でガラス状態となるため、強化纖維束及び強化纖維束からなる織物のドレープ性が低下してしまい、また、強化纖維束あるいは強化纖維織物の変形によって接着部に大きな応力がかかるため、場合によってはその接着が剥離してしまう可能性がある。

【0015】ここでガラス転移温度は、通常、DSCや動的粘弾性測定により測定することができるが、コア/シェル型微粒子においてはその範囲にない。従って、これらのガラス転移温度(Tg)は以下の式により求めるものとする。

$$1/(Tg + 273) = W1 / \{100 \times (Tg1 + 273)\} + W2 / \{100 \times (Tg2 + 273)\} + \dots + Wn / \{100 \times (Tgn + 273)\}$$

ただし、Tgは非晶性熱可塑性樹脂のガラス転移温度(°C)、Tg1、Tg2、…、Tgnは非晶性熱可塑性樹脂を構成する各モノマーユニットのホモポリマーのガラス転移温度(°C)、W1、W2、…、Wnは非晶性熱可塑性樹脂を構成する各モノマーユニットの重量分率(%)である。

【0016】微粒子表層の樹脂はガラス転移温度-10~+20°Cの非晶性熱可塑性樹脂であれば特に限定されず、任意の樹脂を用いることができる。纖維強化プラスチックを製造する際のマトリックス樹脂との濡れ性や、マトリックス樹脂との接着性などの点から、アクリロイル基および/またはメタクリロイル基を含有するモノマーを主成分とする非晶性熱可塑性樹脂が好適に用いられる。また、纖維強化プラスチックとしたときの機械的特性発現やマトリックス樹脂の含浸性から、反応性官能基としてグリシジル基を含有する樹脂、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどをモノマーユニットとして含有する樹脂を好適に用いることができる。

【0017】微粒子が多層構造である場合、その芯部、すなわちコアとしては任意の樹脂や無機粒子などを用いることができる。加熱による溶融接着を行う場合、微粒子の流動を抑えることで、フィラメントの一部を部分的に接着した状態を保持しやすくなる点、及び纖維強化プラスチックとした際の機械的特性発現の点から、ガラス

転移温度30°C以上の非晶性樹脂や融点30°C以上の結晶性樹脂、無機粒子などを好適に使用することができる。

【0018】ガラス転移温度30°C以上の非晶性樹脂としては、ガラス転移温度30°C以上であれば特に制限は無く、通常の非晶性熱可塑性樹脂だけでなく、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を用いることも可能である。融点30°C以上の結晶性樹脂についても特に制限は無いが、マトリックス樹脂との接着性などの観点からポリアミド樹脂やポリエステル樹脂が好適に使用される。無機粒子についても特に制限はないが、こちらもマトリックス樹脂との接着性から、適当な表面処理を施したガラスマイクロスフィアなどを好適に使用することができる。

【0019】微粒子径は平均粒子径が10～20000nmであることが好ましい。10nm未満であると、強化纖維束に付与した際にその多くが強化纖維束内に埋もれてしまい、強化纖維束間の接着を確実に行うために大量の微粒子を付与せねばならない。20000nmを越えると粒子が大きいため、付着斑が起りやすくなり、さらに場合によっては、強化纖維束あるいは強化纖維織物の表面に微細ながら凹凸感が現れる可能性がある。30～10000nmであることがより好適である。

【0020】微粒子の強化纖維束への付与量は、強化纖維束の0.1～5重量%であることが好ましい。0.1重量%未満では強化纖維束間の接着が不十分となり、5重量%を越えると纖維強化プラスチックとした際の力学的特性に影響を与える場合がある。また、微粒子は強化纖維束の表層全面に付与されていても良いし、一部を選択して付与されても良い。例えば、扁平形状の強化纖維束において、その片面のみに微粒子を付与する、一定あるいは不規則なピッチで付与部分と非付与部分を作ることも可能である。

【0021】微粒子の付与方法としては、微粒子を強化纖維束に吹き付ける、微粒子エマルジョンを強化纖維束に塗布等して乾燥させるといった方法を挙げができるが特に制限はない。微粒子表面のガラス転移温度( $T_g$ )が低いこと及び微粒子付着量のコントロールから、微粒子をエマルジョン状態で強化纖維束に付与する方法が好適に使用される。

【0022】このエマルジョンは重合時に乳化、あるいは重合後に乳化したものいずれでも良いが、重合時に乳化して得られる微粒子は粒径のコントロールが容易なため好適に利用できる。また、エマルジョンの溶媒としては水が好ましいが、エマルジョンの安定性を損なわない範囲で少量のアルコール類、ケトン類等の有機溶剤を添加することも可能である。微粒子をエマルジョンとしたときの強化纖維への付与方法としては、浸漬、タッчик、ロールコート、スプレー、噴霧等の方法が挙げられるが、特に制限されるものではない。

【0023】本発明の強化纖維束としては開纖拡幅処理

されたものに対して特に好適に用いられる、これは本発明により、強化纖維織物の織形態だけでなく、強化纖維束の形態をも良好に保持できるためである。強化纖維束の開纖拡幅処理方法としては、流体噴射によるもの、案内手段の搖動によるもの、擦過によるもの、空気吸引によるもの、超音波によるもの、高線圧をかけるものなどを挙げることができるが、特に制限はない。これら開纖拡幅処理した強化纖維束への微粒子の付与としては、開纖拡幅処理を行う前の強化纖維束に微粒子を付与し、その後開纖拡幅処理してもよいし、開纖拡幅処理後の強化纖維束に微粒子を付与しても良い。

【0024】噴射流体や空気吸引、超音波などの開纖拡幅処理においては、拡幅処理の際に付与することも可能である。例えば、噴射流体による開纖拡幅においては、エマルジョンを直接噴射、あるいはエマルジョンを霧散させた空気を噴射することなどが可能であり、空気吸引開纖においては吸引周辺の雰囲気にエマルジョンを霧散させることなどが可能である。

【0025】本発明の強化纖維束は、そのまま、フィラメントワインド、引抜などの方法により成形されても良いし、織成により織物としても良く、あるいは一方向又は多方向に引き揃えてマトリックス樹脂を含浸したプリプレグとしても良い。もちろん、織物とした後にマトリックス樹脂を含浸させてプリプレグとしても良い。特に、強化纖維織物、強化纖維織物プリプレグとして好適に使用できる。強化纖維織物とする際には、織製した後に加熱融着することにより、さらに織形態が安定で、かつドレーブ性に優れた織物を得ることができる。

【0026】本発明の強化纖維束、強化纖維織物に含浸させるマトリックス樹脂としては、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、アクリル系樹脂、BT樹脂など纖維強化プラスチックのマトリックスとして使用される樹脂であれば特に制限はない。中でも強化纖維への接着性、纖維強化プラスチックとしたときの機械的強度発現などからエポキシ樹脂が好適に使用される。

#### 【0027】

【発明の実施形態】以下、本発明の実施形態を代表的な実施例により具体的に説明する。

【0028】(比較例1) フィラメント数12000本の炭素纖維(三菱レイヨン(株)製パイロフィルTR50S)を空気吸引により開纖拡幅し、トウ幅20mmの強化纖維束1を得た。強化纖維束1は拡幅状態が不安定であり、持ち上げるだけでトウ幅が縮んでしまった。

【0029】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束1を用い、たてよこ共に打ち込みピッチ20mmの平縫糸織し、強化纖維織物1を作製した。この強化纖維織物1は非常に形態安定性が低く、触るだけで目ずれやトウ幅の収縮が起こってしまい、取り扱い性が非常に悪いものであった。

【0030】(実施例1)コアにメチルメタクリレート(MMA)/n-ブチルアクリレート(nBA)/エチレングリコールジメタクリレート(EDMA)が重量比で41.4/55.2/3.4、シェルにMMA/n-BA/メチルアクリレートが重量比で40.6/56.4/3.0、コア/シェル比40/60なるアクリルエマルジョン1を乳化重合で調製した。コアのTgは1.7℃、シェルのTgは3.8℃と算出された。このエマルジョン1は樹脂分含量が重量分率で約38%であった。また、同エマルジョン1中の樹脂粒子径をレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置HORIBA LA-910にて測定したところ、平均で93nmであった。

【0031】強化纖維束1の一表面にエマルジョン1をスプレー塗布し、乾燥させ、強化纖維束2を得た。強化纖維束2の粒子付着量は重量分率で約0.6%であった。強化纖維束2は形態的に安定であり、持ち上げてもトウ幅を保持していた。また、強化纖維束2は強化纖維束1より心持ち硬く感じるものの柔軟性に富むものであった。

【0032】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束2を用い、たてよこ共に、打ち込みピッチ20mmの平織組織し、さらに80℃、40secの条件でフュージングプレスにかけて熱融着させ、強化纖維織物2を作製した。この強化纖維織物2は形態安定性が高く、持ち上げても目ずれやトウ幅の収縮が起こらず、取り扱い性の良いものであった。また、ドレープ性に富み、3インチ紙管に巻いても織目接着部に剥離などは起こらなかった。

【0033】(実施例2)粒子付着量が1.5%であること以外は実施例1と同様にして、強化纖維束3を得た。強化纖維束3は形態的に安定であり、持ち上げてもトウ幅を保持していた。また、強化纖維束3は強化纖維束1より心持ち硬く感じるものの柔軟性に富むものであった。

【0034】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束3を用い、打ち込みピッチ20mmの平織組織し、さらに80℃、40secの条件でフュージングプレスにかけて熱融着させ、強化纖維織物3を作製した。この強化纖維織物3は形態安定性が高く、持ち上げても目ずれやトウ幅の収縮が起こらず、取り扱い性の良いものであった。また、ドレープ性に富み、3インチ紙管に巻いても織目接着の剥離などは起こらなかった。

【0035】(比較例2)MMA/エチルアクリレート(EA)/n-オクチルメルカプタン(n-OM)を重量比で80/20/0.03なるアクリルエマルジョン2を乳化重合で調製した。エマルジョン中の樹脂成分のTgは71℃と算出された。このエマルジョン2は樹脂分含量が重量分率で約38%であった。また、エマルジョン中の樹脂粒子径は平均で188nmであった。

【0036】強化纖維束1の一表面にエマルジョン2をスプレー塗布し、乾燥させ、強化纖維束4を得た。強化

纖維束4の粒子付着量は重量分率で約1.5%であった。強化纖維束4は形態的に安定であり、持ち上げてもトウ幅を保持していたが、強化纖維束1と比べると非常に硬くなっていた。

【0037】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束4を用い、たてよこ共に打ち込みピッチ20mmの平織組織し、さらに120℃、40secの条件でフュージングプレスにかけて熱融着させ、強化纖維織物4を作製した。この強化纖維織物4は形態安定性が高く、持ち上げても目ずれやトウ幅の収縮が起こらず、取り扱い性の良いものであった。しかし、ドレープ性が低く、3インチ紙管に巻こうとすると織目接着が剥離してしまい、その後は目ずれが起きやすくなってしまった。

【0038】(実施例3)コアにMMA/nBAが重量比で74/26、シェルにMMA/nBA/メチルアクリレート(MAA)が重量比で46/50/4、コア/シェル比40/60なるアクリルエマルジョン3を乳化重合で調製した。コアのTgは40.9℃、シェルのTgは3.8℃と算出された。このエマルジョン3は樹脂分含量が重量分率で約38%であった。また、エマルジョン中の樹脂粒子径を測定したところ、平均で96nmであった。

【0039】強化纖維束1の一表面にエマルジョン3をスプレー塗布し、乾燥させ、強化纖維束5を得た。強化纖維束5の粒子付着量は重量分率で約1.5%であった。強化纖維束5は形態的に安定であり、持ち上げてもトウ幅を保持していた。また、強化纖維束5は強化纖維束1より心持ち硬く感じるものの柔軟性に富むものであった。

【0040】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束5を用い、実施例1と同様にして、強化纖維織物5を作製した。この強化纖維織物5は形態安定性が高く、持ち上げても目ずれやトウ幅の収縮が起こらず、取り扱い性の良いものであった。また、ドレープ性に富み、3インチ紙管に巻いても織目接着の剥離などは起こらなかった。

【0041】(実施例4)コアにMMA/nBA/EDMAが重量比で46/50/2、シェルにMMA/nBA/グリシジルメタクリレート(GMA)が重量比で42/48/10、コア/シェル比40/60なるアクリルエマルジョン4を乳化重合で調製した。コアのTgは1.7℃、シェルのTgは3.8℃と算出された。このエマルジョン4は樹脂分含量が重量分率で約35%であった。また、エマルジョン中の樹脂粒子径を測定したところ、平均で119nmであった。

【0042】強化纖維束1の一表面にエマルジョン4をスプレー塗布し、乾燥させ、強化纖維束6を得た。強化纖維束6の粒子付着量は重量分率で約1.6%であった。強化纖維束6は形態的に安定であり、持ち上げてもトウ幅を保持していた。また、強化纖維束6は強化纖維束1より心持ち硬く感じるものの柔軟性に富むものであ

った。

【0043】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束6を用い、実施例1と同様にして、強化纖維織物6を作製した。この強化纖維織物6は形態安定性が高く、持ち上げても目ずれやトウ幅の収縮が起こらず、取り扱い性の良いものであった。また、ドレープ性に富み、3インチ紙管に巻いても織目接着の剥離などは起こらなかった。

【0044】(実施例5)コアにMMA/nBAが重量比で74/26、シェルにMMA/nBA/GMAが重量比で42/48/10、コア/シェル比40/60なるアクリルエマルジョン5を乳化重合で調製した。コアのTgは40.9℃、シェルのTgは3.8℃と算出された。このエマルジョン5は樹脂分含量が重量分率で約33%であった。また、エマルジョン中の樹脂粒子径を\*

\*測定したところ、平均で92nmであった。

【0045】強化纖維束1の一表面にエマルジョン5をスプレー塗布し、乾燥させ、強化纖維束7を得た。強化纖維束7の粒子付着量は重量分率で約1.7%であった。強化纖維束7は形態的に安定であり、持ち上げてもトウ幅を保持していた。また、強化纖維束7は強化纖維束1より心持ち硬く感じるものの柔軟性に富むものであった。

【0046】たて糸、よこ糸いずれにも強化纖維束7を用い、実施例1と同様にして、強化纖維織物7を作製した。この強化纖維織物7は形態安定性が高く、持ち上げても目ずれやトウ幅の収縮が起こらず、取り扱い性の良いものであった。また、ドレープ性に富み、3インチ紙管に巻いても織目接着の剥離などは起こらなかった。

---

### フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup> 識別記号  
C 0 8 L 101:00  
D 0 6 M 101:40

F I テ-マ-<sup>7</sup> (参考)  
D 0 6 M 101:40  
B 2 9 C 67/14 X

(72)発明者 松岡 新治  
愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号  
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

F ターム(参考) 4F072 AA04 AA07 AB06 AB08 AB09  
AB10 AB28 AC08 AD08 AD09  
AD23 AD38 AG03  
4F205 AA39 AA41 AA43 AB11C  
AB28A AD16 HA06 HA14  
HA33 HA45 HC05 HF05 HF24  
4L033 AA08 AA09 AB01 AB05 AC11  
CA18 CA21 CA45 CA55